

CLIPPEDIMAGE= JP02000030697A

PAT-NO: JP02000030697A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000030697 A

TITLE: NICKEL-HYDROGEN STORAGE BATTERY

PUBN-DATE: January 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

TSURIGA, HIDEKI	N/A
-----------------	-----

ONO, HIROAKI	
--------------	--

NAGAI, TATSU	N/A
--------------	-----

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

HITACHI MAXELL LTD	N/A
--------------------	-----

APPL-NO: JP10194335

APPL-DATE: July 9, 1998

INT-CL\_(IPC): H01M004/24; H01M004/38 ; H01M004/62 ; H01M010/30

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel-hydrogen storage battery forming a

negative electrode with a hydrogen storage alloy made of a polyphyletic alloy and excellent in both high-temperature storage characteristic and low-temperature discharge characteristic.

SOLUTION: This nickel-hydrogen storage battery is provided with a positive electrode having an active material made of nickel hydroxide, a negative electrode made of a hydrogen storage alloy, an electrolyte made of an alkaline aqueous solution, and a separator. The hydrogen storage alloy is made of a polyphyletic alloy substituted with part of Ni of a MmNi<sub>5</sub> alloy, (where Mm indicates misch metal,) by at least one kind of Co, Mn, Al, Mo, Cu, Cr. The negative electrode made of the hydrogen storage alloy contains a compound constituted of at least one kind of Nb, W, Y, Yb, Bi as an additive and at least one kind selected from B, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-30697

(P2000-30697A)

(43) 公開日 平成12年1月28日 (2000.1.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/24	H 0 1 M	J 5 H 0 0 3
	4/38		A 5 H 0 1 6
	4/62		C 5 H 0 2 8
	10/30	10/30	Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-194335

(22) 出願日 平成10年7月9日 (1998.7.9)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 釣賀 英樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 小野 博昭

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 100079153

弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニツケル水素蓄電池

## (57) 【要約】

【課題】 多元化合金よりなる水素吸蔵合金を用いて負極を構成したニツケル水素蓄電池において、高温貯蔵特性と低温放電特性にともにすぐれるニツケル水素蓄電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 水酸化ニツケルを活物質とする正極と水素吸蔵合金よりなる負極とアルカリ水溶液よりなる電解液とセパレータを有するニツケル水素蓄電池において、上記の水素吸蔵合金は、MmNi<sub>5</sub>合金 (Mmはミツシユメタルを表す) のNiの一部がCo、Mn、Al、Mo、CuまたはCrの少なくとも1種で置換されてなる多元化合金で構成されており、かつこの水素吸蔵合金を用いた負極中に添加剤としてNb、W、Y、YbまたはBiの少なくとも1種の元素から構成される化合物と、B、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> またはH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とするニツケル水素蓄電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルを活性物質とする正極と水素吸蔵合金よりなる負極とアルカリ水溶液よりなる電解液とセパレータを有するニッケル水素蓄電池において、上記の水素吸蔵合金は、 $MmNi_5$  合金（ $Mm$ はミツシユメタルを表す）の $Ni$ の一部が $Co$ 、 $Mn$ 、 $Al$ 、 $Mo$ 、 $Cu$ または $Cr$ の少なくとも1種で置換されてなる多元化合物で構成されており、かつこの水素吸蔵合金を用いた負極中に添加剤として $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物と、  
10  $B$ 、 $B_2O_3$  または  $H_3BO_3$  から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とするニッケル水素蓄電池。

【請求項2】  $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物は、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.5～2重量部である請求項1に記載のニッケル水素蓄電池。

【請求項3】  $B$ 、 $B_2O_3$  または  $H_3BO_3$  から選ばれる少なくとも1種は、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.1～3重量部である請求項1に記載のニッケル水素蓄電池。  
20

【請求項4】  $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物と、 $B$ 、 $B_2O_3$  または  $H_3BO_3$  から選ばれる少なくとも1種とは、前者の上記各元素と後者のホウ素との原子比が1:0.5～1:1.5である請求項1～3のいずれかに記載のニッケル水素蓄電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を可逆的に吸蔵・放出できる水素吸蔵合金電極を用いたニッケル水素蓄電池に関し、とくに携帯端末機器などの電源に使用される上記ニッケル水素蓄電池に関するものである。  
30

## 【0002】

【従来の技術】携帯端末機器の発展に伴い、その電源として使用されるようになった電池としてニッケル水素蓄電池が知られている。この電池は、水素を負極活性物質として動作するものであり、水素を可逆的に吸蔵・放出できる水素吸蔵合金を導電性基材に担持させた水素吸蔵合金電極を負極とし、通常、正極活性物質として動作するニッケル水酸化物を導電性基材に担持させたニッケル極を正極とし、この正負両極をセパレータを介してアルカリ電解液中に配置して構成される。

【0003】負極として用いる水素吸蔵合金電極は、水素吸蔵合金粉末と導電性粉末とポリテトラフルオロエチレン粉末を含む電極合剤をシート状に成形し、これを導電性基材である多孔性金属板に圧着させる方法や、水素吸蔵合金粉末と導電性粉末とカルボキシメチルセルローズ、ポリアクリル酸ソーダなどの高分子結着剤と水とを混練してペースト状の電極合剤を調製し、これを導電性  
50

基材であるパンチドメタルなどの集電体に塗布する方法などにより、製造される。

【0004】ここで、上記の導電性粉末は、水素吸蔵合金の導電性を高めて負極としての集電能を向上させるためのものであり、たとえば、ニッケル粉、コバルト粉、銅粉、カーボン粉などが用いられ、とくにニッケル粉の使用が多く検討されている。特開平3-179664号、同7-114922号などの公報には、直径 $1\mu m$ 以下のニッケル粉を用いて内圧上昇を防止し、サイクル特性を改善することや、平均粒径が $2\sim 8\mu m$ 、嵩密度が $0.4\sim 1g/cm^3$ のニッケル粉を用いて、充放電特性を改善することが提案されている。また、特開平7-65826号、同7-37583号などの公報には、ニッケル粉に異種元素、たとえば炭素を含有させて内圧上昇を防止することや、ニッケルとコバルトからなる合金粉を用いて高率放電特性を改善することが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、最近のニッケル水素蓄電池は、水素吸蔵合金として、高容量化のため、 $MmNi_5$  合金（ $Mm$ はミツシユメタルを表す）の $Ni$ の一部を $Co$ 、 $Mn$ 、 $Al$ などで置換した多元化合物を用いている。この場合、上記の置換合金が充・放電サイクルに伴いアルカリ電解液中で腐食進行の原因となり、負極中に前記提案の導電性粉末を添加しても、電池容量が低下する問題があつた。

【0006】このため、特開平3-280362号公報には、アルカリ電解液中にストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属イオンを含ませ、このアルカリ土類金属イオンを水和化して、合金の腐食を抑制することが提案されている。しかし、このような手法では、高温状態または高温状態後の過充電状態で正極から発生する多量の酸素に対して効果が小さく、水素吸蔵合金のアルカリ電解液中での腐食を抑制するのは困難であり、とくに長期貯蔵後の回復率が十分に得られなかつた。また、アルカリ土類金属イオン濃度を増加させると、これらの水酸化物が負極表面に析出して、低温放電特性を低下させる問題もあつた。

【0007】本発明は、このような事情に照らし、上記のような多元化合物よりなる水素吸蔵合金を用いて負極を構成したニッケル水素蓄電池において、高温貯蔵特性と低温放電特性にすぐれたニッケル水素蓄電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意検討した結果、上記のような多元化合物よりなる水素吸蔵合金を用いて負極を構成するにあたり、この負極中に上記の合金とともに特定の添加剤を2種組み合わせることで、高温貯蔵特性と低温放電特性にともにすぐれたニッケル水素蓄電池

が得られることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

【0009】すなわち、本発明は、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と水素吸蔵合金よりなる負極とアルカリ水溶液よりなる電解液とセパレータを有するニッケル水素蓄電池において、上記の水素吸蔵合金は、 $MmNi_5$  合金 ( $Mm$ はミツシユメタルを表す)の $Ni$ の一部が $Co$ 、 $Mn$ 、 $Al$ 、 $Mo$ 、 $Cu$ または $Cr$ の少なくとも1種で置換されてなる多元合金で構成されており、かつこの水素吸蔵合金を用いた負極中に添加剤として $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物と、 $B$ 、 $B_2O_3$ または $H_3BO_3$ から選ばれる少なくとも1種とを含有することを特徴とするニッケル水素蓄電池(請求項1)に係るものである。

【0010】また、本発明は、上記の $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物が、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.5～2重量部である上記構成のニッケル水素蓄電池(請求項2)、上記の $B$ 、 $B_2O_3$ または $H_3BO_3$ から選ばれる少なくとも1種が、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.1～3重量部である上記構成のニッケル水素蓄電池(請求項3)、上記の $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素から構成される化合物と、上記の $B$ 、 $B_2O_3$ または $H_3BO_3$ から選ばれる少なくとも1種とが、前者の上記各元素と後者のホウ素との原子比で1:0.5～1:1.5である上記構成のニッケル水素蓄電池(請求項4)に係るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる水素吸蔵合金は、 $MmNi_5$  合金 ( $Mm$ はミツシユメタルを表す)の $Ni$ の一部が $Co$ 、 $Mn$ 、 $Al$ 、 $Mo$ 、 $Cu$ または $Cr$ の少なくとも1種で置換されてなる多元合金であり、3元素以上の4元素、5元素などの多元合金のいずれも用いることができる。これらの中でも、 $Ni$ の一部を $Co$ 、 $Mn$ および $Al$ で置換した5元素の多元合金が、高容量の合金が得られるため、とくに好ましい。また、水素吸蔵合金の粒径としては、 $100\mu m$ 以下が好ましく、 $20\sim 100\mu m$ がより好ましい。

【0012】このような水素吸蔵合金は、たとえば、 $Mm$  ( $La$ 、 $Ce$ 、 $Nd$ 、 $Pr$ などを含む希土類元素の混合物であるミツシユメタル)と、 $Ni$ と、 $Co$ 、 $Mn$ 、 $Al$ 、 $Mo$ 、 $Cu$ または $Cr$ の中から選ばれる少なくとも1種の金属元素とを、高周波溶解炉などで溶解して合金の溶湯とし、これを回転ロールなどにより約 $200\sim 1,000^\circ C$ /秒の冷却速度で急冷凝固させ、耐圧容器内で真空引きを行い、水素加圧下に保持したのち、水素排気を行い、さらに $200\sim 600^\circ C$ で加熱し、水素を完全に合金中から放出することにより、合成できる。

【0013】本発明に用いられる添加剤のひとつは、 $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の少なくとも1種の元素か

ら構成される化合物、たとえば、酸化物、水酸化物などであり、以下、これを腐食防止化合物と称する。また、添加剤のうちひとつは、 $B$ 、 $B_2O_3$ または $H_3BO_3$ から選ばれるホウ素またはホウ素化合物の少なくとも1種である。本発明では、上記の腐食防止化合物とホウ素またはホウ素化合物とを併用することにより、高温貯蔵特性と低温放電特性にともに好結果を得たものであるが、この理由は、以下のように考えられる。

【0014】上記の腐食防止化合物は、アルカリ電解液中でその一部が溶解して、水素吸蔵合金の粒子表面上に錯体や水酸化物として析出することにより保護膜を形成し、これが高温貯蔵時に水素吸蔵合金の腐食を抑制する。一方、この保護膜は、 $Co$ 、 $Al$ 、 $Mn$ などで活性化された水素吸蔵合金の活性を低下させ、低温放電特性や高率放電特性を低下させる原因となるが、併用する上記のホウ素またはホウ素化合物が電解液中に溶解して、充放電サイクルに伴い生じる水素吸蔵合金粒子の新生面上に析出し、これが電極活性領域となつて上記の保護膜と共存し、低温放電特性と高率放電特性を向上させる。つまり、水素吸蔵合金の粒子表面上に上記の保護膜と上記の電極活性領域とが共存することにより、高温貯蔵特性と低温放電特性にともにすぐれたものとなると考えられる。

【0015】本発明において、上記の腐食防止化合物は、水素吸蔵合金の活性化を維持しつつ保護膜で合金表面を被覆するのに十分な量とするために、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.5～2重量部、好ましくは1～1.5重量部とするのがよい。また、上記のホウ素またはホウ素化合物は、保護膜に対して電極活性領域を共存させるために、水素吸蔵合金100重量部に対して、0.1～3重量部、好ましくは0.5～1.5重量部とするのがよい。

【0016】また、本発明において、上記の腐食防止化合物と上記のホウ素またはホウ素化合物との負極中での存在割合は、高温貯蔵特性と低温放電特性の両立をはかるため、 $Nb$ 、 $W$ 、 $Y$ 、 $Yb$ または $Bi$ の各元素とホウ素との原子比が1:0.5～1:1.5、とくに1:1となるようにするのが好ましい。すなわち、このような存在割合にすると、水素吸蔵合金の表面に保護膜と電極活性領域とがうまく共存して、高温貯蔵特性と低温放電特性にともにすぐれたものとなる。

【0017】本発明においては、前記の水素吸蔵合金と、上記の腐食防止化合物と上記のホウ素またはホウ素化合物との組み合わせからなる添加剤と、さらに結着剤などを、水または溶剤の存在下で混合して、ペースト状合剤とし、これをパンチングメタル、発泡メタルなどの耐アルカリ性金属多孔体などからなる導電性基材に塗布して充填し、乾燥したのち、圧縮成形することにより、水素吸蔵合金からなる負極とすることができる。なお、上記のペースト状合剤には、必要に応じて、ニッケ

ル粉、コバルト粉、銅粉、コバルト酸化物などの従来公知の各種の導電性粉末などの配合成分を含ませるようにしてもよい。

【0018】上記の結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、スチレンとアクリル系化合物との共重合体などがある。これらの中でも、スチレンと2-エチルヘキシルアクリレートを主成分とする単量体混合物の共重合体などは、水素吸蔵合金などの親和性が高く、少量でも良好な分散性が得られるため、好ましい。これら結着剤の使用量は、水素吸蔵合金100重量部に対して、通常0.5〜5重量部とするのがよい。

【0019】上記の結着剤とともに、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリオキシエチレンなどの増粘剤を配合してもよい。これらの中でも、ポリオキシエチレンは、ペースト化した場合の粘度増加が少ないため、とくに好ましく用いられる。これら増粘剤の配合量は、水素吸蔵合金100重量部に対して、通常1〜5重量部とするのがよい。

【0020】本発明のニッケル水素蓄電池は、ニッケル極からなる正極に対し、上記構成の水素吸蔵合金電極を負極としたことを特徴とするものである。上記のニッケル極は、通常、水酸化ニッケル粉、導電助剤および結着剤を水の存在下で混合分散させてペースト状物とし、これを耐アルカリ性金属多孔体に充填し、これを乾燥、圧延したのち、所定サイズに裁断することにより、製造される。

【0021】本発明のニッケル水素蓄電池は、たとえば、上記ニッケル極からなる正極と、前記の水素吸蔵合金電極からなる負極とを、セパレータを介して積層し、これを電池缶に挿入したのち、アルカリ電解液を注入することにより、作製することができる。ここで、上記のセパレータとしては、ポリオレフィン繊維からなる不織布に親水基を付与したものなどが用いられる。また上記のアルカリ電解液としては、水酸化カリウム水溶液単独や、これに水酸化ナトリウム、酸化亜鉛などの添加物を溶解させたアルカリ水溶液が用いられる。

【0022】

【実施例】つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。以下において、部とあるのは重量部を意味するものとする。

【0023】実施例1

ミツシユメタルMm(La、Ce、Nd、Pr)、Ni、Co、Mn、AlおよびMo(いずれも純度99.9重量%以上)の各試料を、原子比でMm(La:0.32、Ce:0.48、Nd:0.15、Pr:0.04)、Ni:3.55、Co:0.75、Mn:0.4、Al:0.3、Mo:0.04となるように、高周波溶解炉により加熱溶解して、水素吸蔵合金を得た。こ

の水素吸蔵合金を、耐圧容器中で $10^{-3}$ Torrまで真空引きを行ったのち、水素圧力 $14\text{Kg/cm}^2$ で24時間保持し、水素を排気し、さらに $400^\circ\text{C}$ で加熱し、水素を完全に放出することにより、 $20\sim 100\mu\text{m}$ の水素吸蔵合金粉末を得た。

【0024】この水素吸蔵合金粉末100部に対し、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末1部、ホウ素粉末1部、カルボニルNi粉末4部、増粘剤としてポリエチレンオキサイド水溶液(固形分濃度6重量%)20部を加え、さらに結着剤としてスチレンと2-エチルヘキシルアクリレートとの共重合体(スチレン単位35モル%、2-エチルヘキシルアクリレート単位65モル%)の水分散液(固形分濃度42.5重量%)1.7部を加え、混合分散して、ペースト状合剤とした。この合剤中のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末とホウ素粉末とは、NbとBとの原子比が1:1であつた。このペースト状合剤を、鉄にNiメッキを施したパンチングメタルに塗布して充填させ、乾燥後、圧縮成形した。その後、所定サイズに裁断して、負極シートを作製した。

20 【0025】正極は、水酸化ニッケル粉末100部に対し、ニッケル粉末2部を乾式混合したのち、コバルト粉末10部、カルボキシメチルセルロース水溶液(固形分濃度5重量%)5部、ポリテトラフルオロエチレン分散剤溶液(固形分濃度60重量%)5部を混合して、ペースト状合剤とした。このペースト状合剤をニッケル発泡体基材に塗布して充填させ、 $80^\circ\text{C}$ で2時間乾燥後、 $1\text{トン/cm}^2$ で圧縮成形した。ついで、 $80^\circ\text{C}$ の温水で2時間水洗し、さらに $80^\circ\text{C}$ で1時間乾燥後、圧縮成形した。その後、所定サイズに裁断して、正極シートを作製した。

【0026】つぎに、上記の負極シートと正極シートとをナイロン不織布製のセパレータを介して捲回し、単4サイズの電極缶に入れ、これに電解液(30重量%KOH水溶液1リットルにLiOHを17g溶解させたアルカリ水溶液)を注入した。樹脂製パッキングを付けた可逆弁付き封口体に正極タブをスポット溶接し、負極の最外周部を缶の側面に接触させたのち、密封した。ついで、これを $60^\circ\text{C}$ で17時間保存し、0.25C(138mA)で6時間充電後、0.2C(110mA)で1.0Vまで放電した。この充放電サイクルを放電容量が一定になるまで繰り返して、ニッケル水素蓄電池を作製した。

【0027】実施例2

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末の使用量を1部から2部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。なお、負極シートのペースト状合剤中のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末とホウ素粉末とは、NbとBとの原子比が2:1であつた。

50 【0028】実施例3

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中のホウ素粉末の使用量を1部から2部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。なお、負極シートのペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末とホウ素粉末とは、NbとBとの原子比が1:2であった。

#### 【0029】実施例4

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末1部に代えて $\text{WO}_3$ 粉末1部を使用した以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。なお、負極シートのペースト状合剤中の $\text{WO}_3$ 粉末とホウ素粉末とは、WとBとの原子比が1:1であった。

#### 【0030】実施例5

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末1部に代えて $\text{WO}_3$ 粉末2部を使用した以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。なお、負極シートのペースト状合剤中の $\text{WO}_3$ 粉末とホウ素粉末とは、WとBとの原子比が2:1であった。

#### 【0031】実施例6

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末1部に代えて $\text{WO}_3$ 粉末1部を使用するとともに、ホウ素粉末の使用量を1部から2部に変更した以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。なお、負極シートのペースト状合剤中の $\text{WO}_3$ 粉末とホウ素粉末とは、WとBとの原子比が1:2であった。

#### \*【0032】比較例1

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末1部およびホウ素粉末1部の使用を省いた以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。

#### 【0033】比較例2

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中の $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末の使用量を1部から2部に変更するとともに、ホウ素粉末1部の使用を省いた以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。

#### 【0034】比較例3

負極シートの作製にあたり、ペースト状合剤中のホウ素粉末の使用量を1部から2部に変更するとともに、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 粉末1部の使用を省いた以外は、実施例1と同様にして、ニッケル水素蓄電池を作製した。

【0035】上記の実施例1～6および比較例1～3の各ニッケル水素蓄電池について、下記の方法にしたがって、高温貯蔵特性を評価した。この結果は、表1に示されるとおりであった。

20 【0036】<高温貯蔵特性>20℃, 145mAで6時間充電したのち、110mA放電を行い、電池電圧が1.0Vになるまでの放電容量を測定した(高温貯蔵前の放電容量)。また、80℃の高温槽中に14日間貯蔵したのち、上記と同様に充放電試験を行って、放電容量を測定した(高温貯蔵後の放電容量)。これらの高温貯蔵前の放電容量と高温貯蔵後の放電容量とから、回復率を求めた。

#### 【0037】

\*  
表1

	高温貯蔵前 110mA放電容量 (mAh)	高温貯蔵後 110mA放電容量 (mAh)	回復率 (%)
実施例1	590	566	96
実施例2	586	592	101
実施例3	588	559	95
実施例4	589	541	92
実施例5	589	560	95
実施例6	590	531	90
比較例1	589	412	70
比較例2	588	588	100
比較例3	597	418	70

【0038】また、上記の実施例1～6および比較例1～3の各ニッケル水素蓄電池について、下記の方法にしたがって、低温放電特性を評価した。この結果は、表2に示されるとおりであった。

【0039】<低温放電特性>20℃, 145mAで6※50

※時間充電したのち、550mA放電を行い、電池電圧が1.0Vになるまでの放電容量を測定した。また、上記充電後、-10℃の恒温槽中で4時間保持し、550mA放電を行い、電池電圧が1.0Vになるまでの放電容量を測定した。両者の放電容量より、低温放電特性を評

価した。

\* \* 【0040】

表2

	20℃, 550mA 放電容量 (mAh)	-10℃, 550mA 放電容量 (mAh)
実施例1	556	348
実施例2	545	250
実施例3	557	370
実施例4	537	360
実施例5	520	302
実施例6	535	381
比較例1	559	350
比較例2	420	78
比較例3	557	370

【0041】上記の表1および表2から明らかなように、本発明の実施例1～6の各ニッケル水素蓄電池は、高温貯蔵後の回復率が90%以上という、すぐれた高温貯蔵特性を有しているとともに、低温放電特性にもすぐれていることがわかる。これに対し、比較例1～3の各ニッケル水素蓄電池は、高温貯蔵特性に劣っているか、低温放電特性に劣っていることが明らかである。

【0042】なお、上記の実施例では、添加剤としてNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはWO<sub>3</sub>とホウ素を用いた例を示しているが、他の腐食防止化合物としてY、YbまたはBiから※

※構成される化合物を用い、またホウ素化合物としてB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を用いたときでも、上記とほぼ同様の効果が奏されることが確認されている。

【0043】

【発明の効果】以上のように、本発明においては、多元化合物よりなる水素吸蔵合金を用いた負極中に、添加剤として、前記特定の腐食防止化合物とホウ素またはホウ素化合物とを組み合わせ使用したことにより、高温貯蔵特性と低温放電特性にすぐれるニッケル水素蓄電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長井 龍  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA03 BB02 BB04 BC01 BD00  
BD03 BD04  
5H016 AA02 EE01 EE04 EE05 HH01  
5H028 AA01 AA05 EE01 EE04 EE05  
HH01